

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

WIPO

特許庁

24.07.01

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号
Application Number:

特願2000-224228

出願人
Applicant(s):

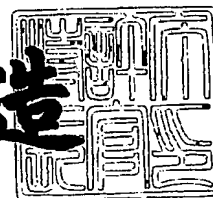
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074754

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02199-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 有 野 恭 巨

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 永 井 三津子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 坂 口 博 英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菅 原 正 紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式

会社内
【氏名】 岸 正 夫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 上 野 薫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 阿 部 孝 司
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 関 根 道 夫
【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014535
【納付金額】 21,000円

特 2 0 0 0 - 2 2 4 2 2 8

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

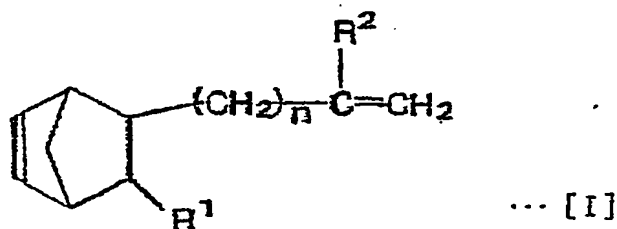
【発明の名称】 車両用コーティング材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化 1】

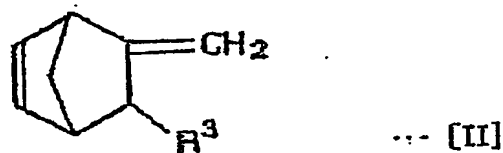


[式中、 n は 0 ないし 10 の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である]、

【化 2】



[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である]、

【化 3】



[式中、 R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、ア

ルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

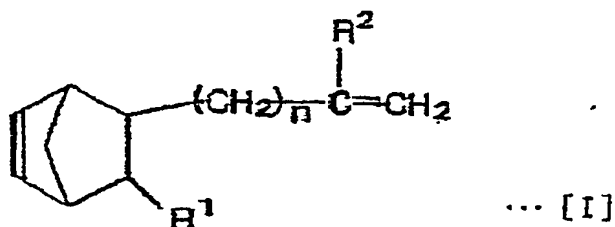
aは0、1または2の整数である。]

を含有することを特徴とする車両用コーティング材。

【請求項2】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化4】

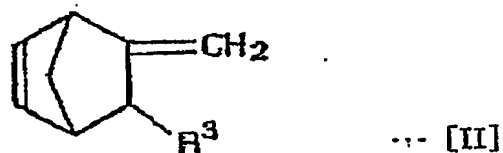


[式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

【化5】



[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]、

【化6】



[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]

を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項3】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファー材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティ

ングするために用いられることを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項9】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のボッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプリンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項8に記載の硬化性組成物。

【請求項10】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項8に記載の硬化性組成物。

【請求項11】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項12】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

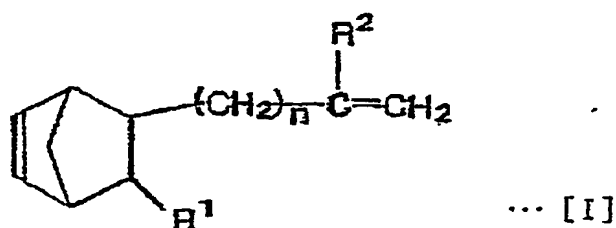
【請求項13】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化7】

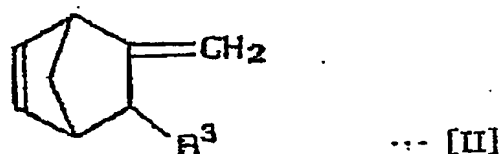


〔式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である〕、

【化8】



〔式中、R³ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である〕、

【化9】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

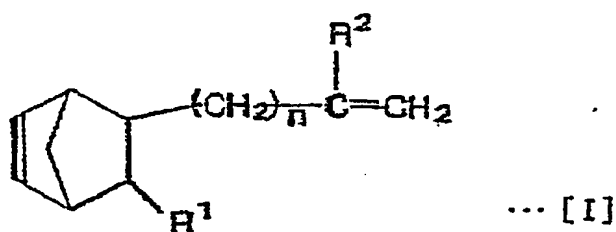
aは0、1または2の整数である。]

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材。

【請求項15】

非共役ポリエンである下記一般式【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式【III】で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化10】

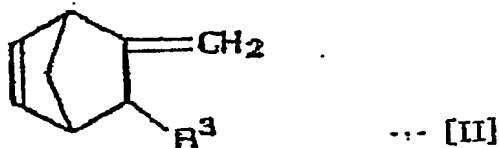


【式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【化11】



〔式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である〕、

【化12】



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

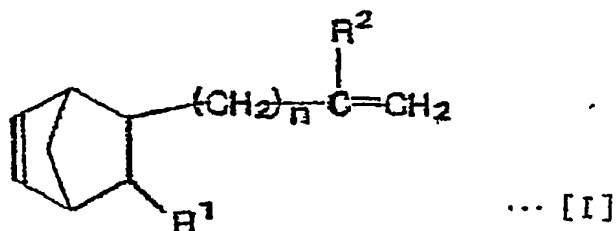
aは0、1または2の整数である。〕

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材。

【請求項16】

非共役ポリエンである下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式〔III〕で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化13】

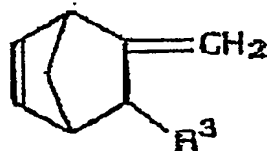


〔式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である]、

【化 14】



... [II]

[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である]、

【化 15】



... [III]

[式中、R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

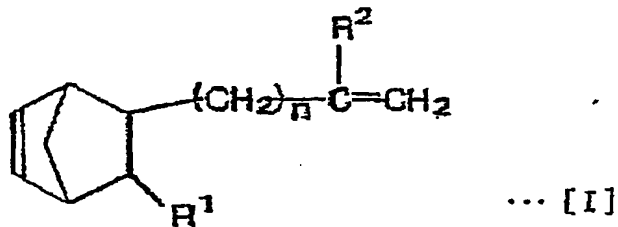
a は 0、1 または 2 の整数である。]

を含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とする非車両用コーティング材。

【請求項 17】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【化16】

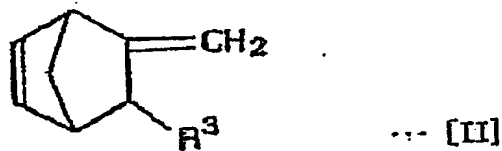


【式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

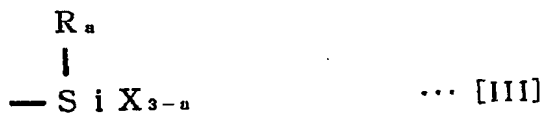
R² は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【化17】



【式中、R³ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】、

【化18】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】

を含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、加水分解性シリル基を含有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物およびその用途に関するものであり、例えば防錆、制振を目的としてコーティングされる自動車用アンダーボディコート材、ボディーシーラーのような車両用コーティング材に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、自動車の床裏や側面には、走行中に跳ね上げる砂利等による損傷、発錆防止や振動や音を低減する制振のためにアンダーボディコート材が、また、車体構造上防錆処理を施すことが難しい内外板の各合せ目等には、雨水等からの水分や湿気の侵入による発錆防止を目的としてボディーシーラーがそれぞれコーティングされており、これらの用途に好適な素材として塩化ビニルゾルが用いられている。

【 0 0 0 3 】

近年、自動車軽量化の要請から薄膜でしかも更に優れた発錆防止性、制振性の要求があり、また他方では省資源、省エネルギーの観点から自動車焼付け温度の低下又は焼付け工程省略の強い要請がある。

塩化ビニルゾルは安価で、これらの用途に必要とされる最低限の物性を有しているものの低温焼付け条件ではゲル化の進行が遅く十分な発錆防止性や耐チップング性（損傷防止性）が得られないという欠点を有している。また、基本的に制振性能はそれ程高いものではなく、薄膜化の要請に伴い、更に低下してくる傾向にある。

【 0 0 0 4 】

特開平 8 - 4 1 3 4 9 号公報には、架橋基として反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を用いた車両用コーティング材が提唱されている。このものは、塩化ビニルゾルと比べると、低温焼付け性、発錆防止性、耐チップング性及び制振性等が改善されたものとなるが、いずれも未だ充分な特性とは言えず、殊に制振性の面ではさらなる向上が望まれており、さらに硬化速度および得られる塗膜の耐候性といった特性に関しても改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、低温焼付け条件でも硬化速度が速く、かつ強固に硬化し、薄い膜厚によっても均一かつ安定した塗膜が形成でき、また、発錆防止性、耐チッピング性、制振性および耐候性に優れた塗膜を形成し得る、硬化性組成物、例えば、車両用コーティング材を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

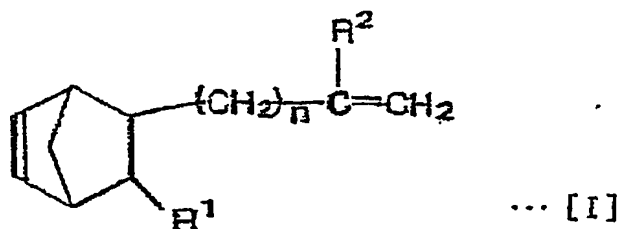
本発明者らは、前記のごとき従来技術における課題を解消するため、鋭意研究を重ねた結果、以下に示すような特定のシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを用いることにより、上記した所望の特性を示すコーティング材が得られることを見出し本発明に至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明は、非共役ポリエンである下記一般式【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式【III】で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【0008】

【化19】



【0009】

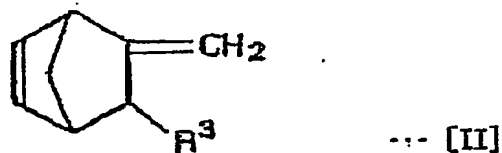
【式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【0010】

【化20】



【0011】

【式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】、

【0012】

【化21】



【0013】

【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】を含有する車両用コーティング材である。

【0014】

本発明においてはまた、非共役ポリエンである上記一般式【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式【III】で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有することを特徴とする硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物が示される。

【0015】

本発明はまた、非共役ポリエンである上記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【0016】

さらに本発明は、非共役ポリエンである上記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材である。

【0017】

本発明はさらにまた、非共役ポリエンである上記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とする非車両用コーティング材である。

【0018】

さらに本発明は、非共役ポリエンである上記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施の形態に基づき詳細に説明する。

本発明の車両用コーティング材は、以下に詳述するような特定のシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを主たるビヒクル成分として含有することを特徴とするものである。

【0020】

[シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム]

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、下記一般式[III]で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A₀)に、特定のケイ素化合物をハイドロシリレーション反応(ヒドロシリル化反応)させることなどにより得ることができる。

【0021】

【化22】



【0022】

一般式[III]において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1~12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0023】

また、Xは、ハイドライド基(-H)、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基(-CONH₂)、酸アミド基、アミノオキシ基(-O・NH₂)、チオアルコキシ基、またはアミノ基(-NH₂)である。

ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中の X におけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0024】

a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0025】

このような炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数 3 ~ 10 の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

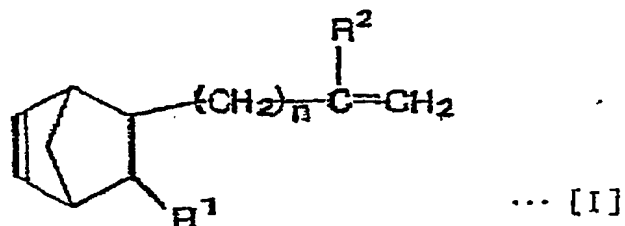
【0026】

これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0027】

【化23】



【0028】

一般式 [I] において、 n は 0 ないし 10 の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

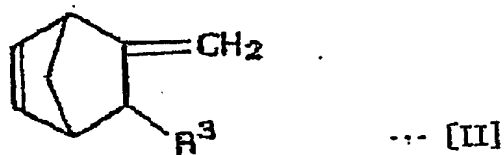
【0029】

R^2 水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数 1～5 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数 1～5 のアルキル基が挙げられる。

【0030】

【化24】



【0031】

一般式 [II] において、 R^3 水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0032】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-メチル-1,4- ヘキサジエン、5-メチル-1,4- ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4- ヘキサジエン、7-メチル-1,6- オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノル

ボルネン、6-クロロメチル-5- イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3- イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0033】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン / α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、
(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40 / 60 ~ 95 / 5、好ましくは 50 / 50 ~ 90 / 10、さらに好ましくは 55 / 45 ~ 85 / 15、特に好ましくは 60 / 40 ~ 80 / 20 のモル比 [(a) / (b)] で含有している。

【0034】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のヨウ素価は、0.5 ~ 50 (g/100g)、好ましくは 0.8 ~ 40 (g/100g)、さらに好ましくは 1 ~ 30 (g/100g)、特に好ましくは 1.5 ~ 25 (g/100g) である。

【0035】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量に調整でき、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2dl/g、好ましくは0.01~2dl/g、より好ましくは0.05~1dl/g、さらに好ましくは0.05~0.7dl/g、特に好ましくは0.1~0.5dl/gであることが望ましい。

【0036】

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

【0037】

この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm²、特に5~8kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) $VO(OR)_nX_{3-n}$ (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0038】

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の

成分であり、具体的には、一般式 $VO(OR)_aX_b$ または $V(OR)_cX_d$ (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げる事ができる。

【0039】

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-iso-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I) $R'_mAlX'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、mは1~3である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0040】

上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{1}_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0041】

本発明において、上記化合物（H）のうち、 VOCl_3 で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ A_0 ）が得られるので好ましい。

【0042】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式【IV】で表わされる。

【0043】

【化25】



【0044】

一般式【IV】において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシ

ル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0045】

また、Xは、ハイドライド基 ($-H$)、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基 ($-CONH_2$)、酸アミド基、アミノオキシ基 ($-O \cdot NH_2$)、チオアルコキシ基、またはアミノ基 ($-NH_2$)である。

ハロゲン基としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0046】

アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0047】

ケトキシメート基としては、例えば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート、シクロヘキシルケトキシメート基などが挙げられる。

アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0048】

酸アミド基としては、例えば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが

挙げられる。

【0049】

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシル基、特に炭素原子数1～4のアルコキシル基が好ましい。

上記一般式【IV】におけるaは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

【0050】

上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0051】

上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ A_0 ）中の二重結合1モル当たり、0.01～5モル、好ましくは0.05～3モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれるVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物（エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ A_0 ））に対して、金属単位として0.1～10000ppm、好ましくは1～1000ppm、特に好ましくは20～200ppmである。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は30～180℃、好ましくは60～150℃である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は10秒～10時間程度である。

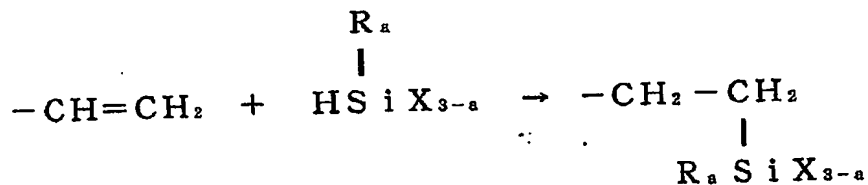
【0052】

なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ A_0 ）中の二重結合に、上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物のSiH基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られる。

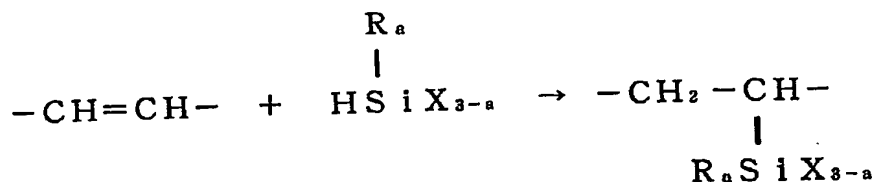
【0053】

【化26】



【0054】

【化 2 7】

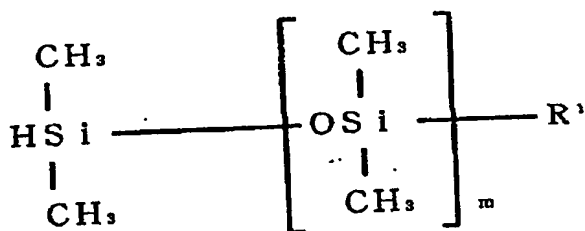


【0 0 5 5】

なお、上記一般式【IV】で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0 0 5 6】

【化 2 8】



【0 0 5 7】

(式中、 R^1 は、一般式【IV】におけるRと同様、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 m は5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。)

【その他の配合物】

本発明の車両用コーティング材には、さらに必要に応じて硬化触媒、可塑剤、充填剤、その他の添加剤等を加えて使用しても良い。この硬化触媒の具体例としては、特に限定はないが、通常使用されるシラノール縮合用触媒が用いられる。

【0 0 5 8】

このような硬化触媒の具体例としては、例えば、有機錫化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、アミン化合物、

酸性磷酸エステル、酸性磷酸エステルとアミン化合物との反応物、飽和又は不飽和の多価カルボン酸又はその酸無水物、カルボン酸化合物とアミン化合物との塩等の反応物、オクチル酸鉛等が挙げられる。

【0059】

前記有機錫化合物の具体例としては、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類、ジブチル錫ジアセチルアセトナート等のキレート化合物、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物等が挙げられる。

【0060】

前記有機チタネート化合物の具体例としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタン酸エステルやチタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物等が挙げられる。

前記有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えば、アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物等が挙げられる。

【0061】

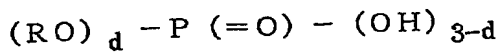
前記有機ジルコニウム化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等の有機ジルコニウム化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物等が挙げられる。

前記アミン化合物の具体例としては、例えば、ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレントリアミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等が挙げられる。

【0062】

また、前記酸性磷酸エステルとは、
 —O—P(=O)(OH)—

の部分を含む磷酸エステルのことであり、例えば、

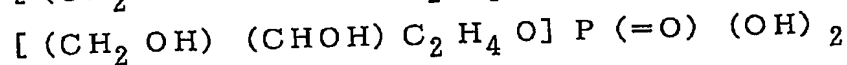
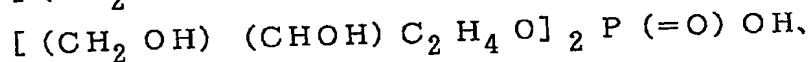
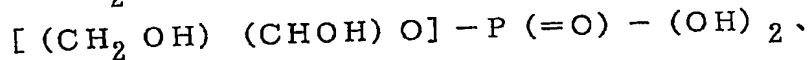
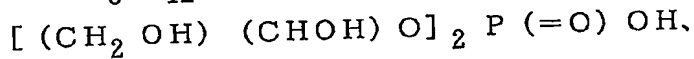
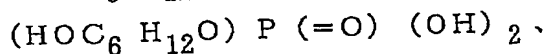
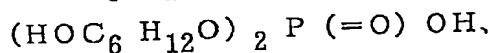
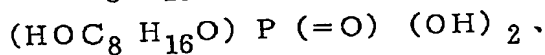
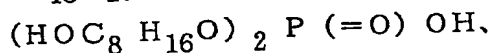
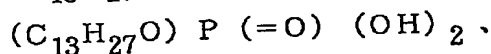
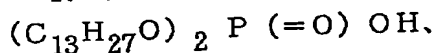
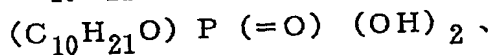
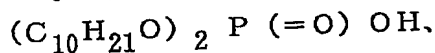
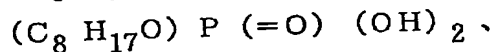
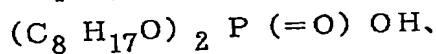
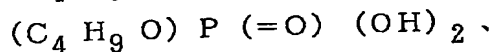
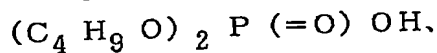
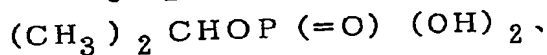
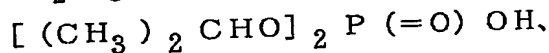
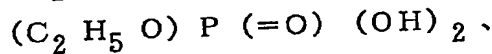
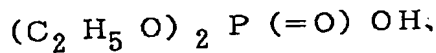
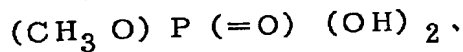
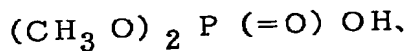


(式中、d は 1 又は 2、R は有機残基を表す。)

で示されるような有機酸性磷酸エステル等の酸性磷酸エステルが挙げられる。

【0063】

前記有機酸性磷酸エステルの具体的例としては、例えば、



等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

これらの硬化触媒は、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して0～20重量部程度使用する。

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられている可塑剤がいずれも使用できるが、本発明のコーティング材に配合される各種成分との相溶性の良いものが好ましい。このような可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレンジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、ポリブテン、水添ポリブデン、エチレン- α -オレフィンオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ピフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などであげることができ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。なおそれら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。

【 0 0 6 5 】

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、また該組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

【 0 0 6 6 】

これらの可塑剤は、飽和炭化水素系重合体に反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

可塑剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して100重量部以下の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

前記充填剤の具体例としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、ケイソウ土、マイカ、カオリン、炭酸マグネシウム、ひる石、酸化チタン、グラファイト、アルミナ、シリカ、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の無機充填剤；粉末ゴム、再生ゴム、熱硬化性あるいは熱可塑性樹脂の微粉末、ポリエチレン等の中空体等の有機充填剤が挙げられる。これらの充填剤は、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して3~300重量部程度使用する。

【0067】

老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。このような硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル β , β' -チオジブチレート、ラウ

リルーステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ〔ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート〕、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスウェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイト等を挙げることができる。このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明の組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができ、表面タック（べとつき）の発生等を防止することができる。

【0068】

前記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

【0069】

紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、加水分解性シリル基含有のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

【0070】

前記その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ペントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、老化防止剤、接着付与剤、溶剤等が挙げられる。

このようにして得られた本発明のコーティング材は、特に車両用の防錆、防振を目的としたアンダーボディーコート材やボディーシーラーとして有用であり、近年の自動車業界の要請に適合している。

【0071】

[硬化性組成物およびその用途]

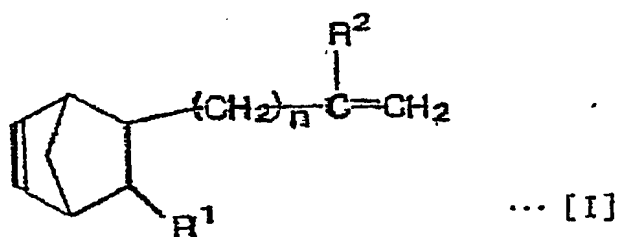
以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とする組成物は、車両用コーティング材として特に有用であるが、それ以外の用途においても好適に使用され得る。

【0072】

すなわち、本発明は、非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式[III]で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)

【0073】

[化29]



【0074】

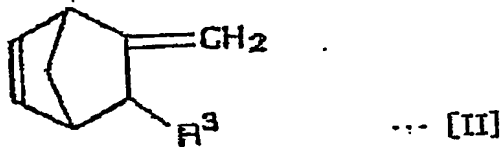
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]

【0075】

【化30】



【0076】

【式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】、

【0077】

【化31】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】

を含有することを特徴とする硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途において好適に用いられる硬化性組成物である。

。

【0079】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子

レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【0080】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0081】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0082】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シ

ーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasket、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

さらに本発明に係る組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

すなわち、本発明は、非共役ポリエンである上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式〔III〕で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【 0 0 8 5 】

さらに本発明は、非共役ポリエンである上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式〔III〕で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材である。

【 0 0 8 6 】

本発明はさらにまた、非共役ポリエンである上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる

構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材（前記した車両用用途以外）である。

【0087】

さらに本発明は、非共役ポリエンである上記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

【0088】

【発明の効果】

本発明の車両用コーティング材は、自動車の軽量化や省資源、省エネルギーに対応する焼付け温度の低温、短時間化に伴う自動車業界における要請に対応でき、薄膜でしかも低温、短時間の硬化条件でも優れた防錆性、防振性、耐候性を与える塗膜を形成し得る。

【0089】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー (株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

【0090】

【製造例1】

[シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器 (攪拌回転数=250rpm) を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを3.0kg、プロピレンを9.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを550gの速度で、また、水素を70リットル、触媒として $VOCl_3$ を95ミリモル、 $Al(Et)_2Cl$ を443ミリモル、 $Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}$ を127ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0091】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A_0-1) が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0092】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A_0-1) は、収量が3.5kg/時間であり、エチレン含量が68モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2dl/gであり、ヨウ素価 (IV) が15 (g/100g) であり、 M_w/M_n が1.5であった。

【0093】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1)100重量部に、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3重量部を加え、メチルジメトキシシラン1.5重量部を仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシシリル基($-\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)101重量部が得られた。

【0094】

【製造例2】

【飽和炭化水素系重合体(CA-1)の製造】

攪拌装置、窒素ラインを装備した4口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560ml、n-ヘキサン1160ml、 α -メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、-70℃まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mlをモレクラシーブス管を通して仕込んだ。

【0095】

-70℃まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液(四塩化チタン14ml/塩化メチレン80ml)を一気に加えて、重合を開始した。一旦、-54℃まで昇温した後、約17分で-70℃まで降温した。重合開始後、約20分後、1,9-デカジエン132gを添加し、更に-70℃で4時間、攪拌を継続した。

【0096】

黄濁色の反応溶液を、3Lの温水(約45℃)中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端にビニル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

次いで、こうして得られたビニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を

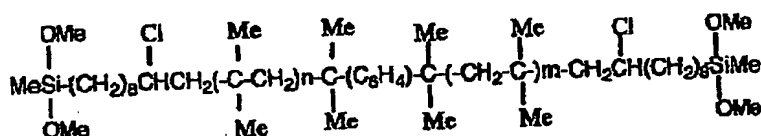
行い、約 4 時間で 1640 cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。

【0097】

反応溶液を減圧濃縮することにより、以下に示すような両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【0098】

【化32】



【0099】

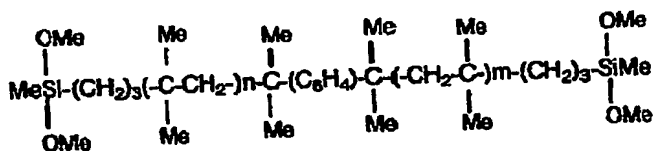
【製造例3】

【飽和炭化水素系重合体 (CA-2) の製造】

製造例2において、1,9-デカジエンの代わりにアリルメチルシラン24gを使用する以外は、製造例2と同様にして、製造中間体の構造が一部異なるイソブチレンオリゴマーを得た。

【0100】

【化33】



【0101】

【製造例4】

【飽和炭化水素系重合体 (CA-3) の製造】

攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560ml、n-ヘキサン1160ml、α-メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、 -70°C まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mlをモレクラシーブス管を通して仕込んだ。

【0102】

−70℃まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液（四塩化チタン14ml／塩化メチレン80ml）を一気に加えて、重合を開始した。一旦、−54℃まで昇温した後、約17分で−70℃まで降温した。重合開始後、約60分間、攪拌を継続した。黄濁色の反応溶液を、3Lの温水（約45℃）中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端に第3級クロル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

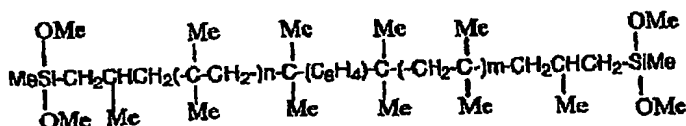
【0103】

更に、このイソブチレンオリゴマーを、減圧下、170℃での加熱を2時間継続することにより、熱的脱塩酸反応を行い、両末端にイソプロペニル基を有するイソブチレンオリゴマーを得た。

次いで、こうして得られたイソプロペニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mlに溶解し、加圧容器中、約100℃まで昇温した後、メチルジクロルシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基]）を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約10時間で 1640 cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。反応溶液を60℃まで冷却した後、過剰量 [メチルジクロルシラン] のメタノールを添加し、約4時間攪拌を行い、メトキシ化を完了させた。反応溶液を減圧濃縮することにより、以下の構造を有する両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【0104】

【化34】



【0105】

【合成例1】

〔共重合体(B)の合成〕

110℃に加熱したキシレン20g中にアクリル酸ブチル5.7g、メタクリル酸メチル65.1g、メタクリル酸ステアリル13.3g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5.6g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン8.0g、アゾビスイソブチロニトリル5.0g及びキシレン22gを溶解した溶液を6時間かけて滴下した後、更に2時間重合反応を行い、固形分濃度70%で、GPC(ポリスチレン換算)による数平均分子量(Mn)が2,100の共重合体(B)を得た。

【0106】

〔実施例1~5〕

製造例1で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)と合成例1で得られた共重合体(B)とを固形分比(重量比)60/40でブレンドしエバポレータを用い、減圧下、110℃加熱の条件でブレンド脱揮を行い、固形分濃度99%以上の透明で粘稠な液体を得た。

【0107】

上記ブレンド脱揮ポリマー100gに対して重質炭酸カルシウム100g、膠質炭酸カルシウム50g、ガラスパール(平均粒径70 μ m)5g、ジイソニルフタレート100g、無水シリカ5g、ヒンダードフェノール系老化防止剤2g、酸化カルシウム10g、アルミニウムキレート系硬化触媒2g、アミノシラン化合物1g及びシリコーン系反応性希釈剤(信越シリコーン(株)、AFP-1)をプラネタリーミキサーで充分混練し、実施例1~5に用いる試料(A-1)を得た。

【0108】

〔参考例1~9〕

製造例1で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)に代えて、製造例2~4で得られた飽和炭化水素系重合体(CA-1)~(CA-3)を用いる以外は、実施例1~5と同様にして、ブレンド脱揮ポリマーを調製し、さらに、実施例1~5と同様にし

て比較例1～9に用いる試料(CA-1)～(CA-3)を得た。

【0109】

【比較例1～3】

塩化ビニル樹脂100gに対して、重質炭酸カルシウム100g、膠質炭酸カルシウム50g、ガラスパールン(平均粒径 $70\mu\text{m}$)5g、ジイソノニルフタレート100g、鉛系脱塩酸防止剤3g、及びウレタンプレポリマー5gをブラネタリーミキサーで充分混練し、比較例1～3に用いる試料(CA-4)を得た。

【0110】

これらの試料をカチオン電着鋼板上に表1に示すような膜厚、硬化条件を変えて塗布、硬化させて次に示す試験方法によって耐チップング性、耐塩水噴霧性、防振性を調べた。さらに塗膜の耐候性および硬化速度について以下のようにして評価を行なった。それらの結果を下記表1に示す。

実施した試験方法は、次の通りである。

(耐チップング性)

ナットM-4の3種のナットを高さ2mで試験片角度 45° の条件で塗膜にナットを落下させ、下の素地がでるまでのナットの落下重量を表示した。

(耐塩水噴霧性)

カチオン電着鋼板上に所定の膜厚に塗布した試料に、試料の中央に金属に達するまでクロスカットを入れ、塩水噴霧試験槽内で200時間保持した後、カット面をセロファンテープで剥離したときの最大剥離幅を表示した。

(防振性)

JASO7006自動車用アンダーボディコーティング材の防振性試験方法に基づき、測定温度 25°C で二次共振点の共振周波数(f_0)と3dB低下部の周波数(f_2 、 f_1)から、式： $d = (f_2 - f_1) / f_0$ に基づき防振係数(d)を求めて、表示した。

(硬化速度試験)

中温度におけるタックフリータイム

カチオン電着鋼板上に10mm厚に材料を塗布し、 60°C の乾燥機中に入れ、一

定時間毎に指で表面に触れ、タックフリータイムを測定した。指に材料が移行しなくなった時をタックフリータイムとする。

(耐候性試験)

J I S B - 7 7 5 3 に従って、以下の条件により促進耐候性試験を行なった。
。サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル 120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度 63℃±2℃、

槽内温度：40℃±2℃

照射時間：250時間

この試験の後、肉眼でクラックまたは溶解部分が全く認められないものを◎、クラックまたは溶解部分が極く僅かに認められるものを○、クラックまたは溶解部分がかなり存在すると認められるものを△、クラックまたは溶解部分が非常に多く存在すると認められるものを×として、耐候性の評価を表した。

【0111】

【表1】

		実施例					参考例									比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
		A-1					CA-1			CA-2			CA-3			CA-4		
硬化条件	140℃×30分	○	○	-	-	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-
	120℃×20分	-	-	○	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○
	120℃×10分	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100℃×20分	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塗布膜厚	1.5mm	○	-	-	-	-	○	-	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-
	0.5mm	-	○	○	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○
耐チップング性		135	98	92	92	81	103	79	74	102	80	79	101	73	77	68	41	9
防振性(X10 ³)		55	16	15	14	14	45	10	12	42	11	12	42	11	13	8	5	4
耐塩水噴霧性(mm)		≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	1.2	≤1	≤1	1.3	≤1	≤1	1.3	≤1	1.8	3.6
タックフリータイム(min)		30	30	30	30	30	60	60	60	80	80	80	100	100	100	90	90	90
耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×

【0112】

表1から分かるように、本発明の車両用コーティング材は硬化条件が低温で短時間の条件でも、また塗布膜厚が薄い場合でも、優れた耐チップング性、防振性、耐塩水噴霧性、耐候性を有し、硬化速度も非常に速いものであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄膜でしかも低温、短時間の硬化条件でも、優れた耐チップング性、防振性、防錆性、耐候性を発揮する自動車用アンダーボディコート材を提供する。
【解決手段】 共役ポリエンである少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する車両用コーティング材。

【選択図】 なし

特2000-224228

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社